



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

10/537940
PCT/EP 03750939

Rec'd PCT/PTO 0708/21 2305

REC'D 04 FEB 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02406093.1

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02406093.1
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 12.12.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Aminosubstituierte Hydroxyphenylbenzophenonderivate

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C07D277/00

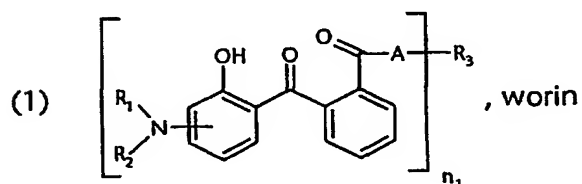
Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK

Aminosubstituierte Hydroxyphenylbenzophenonderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft aminosubstituierte Hydroxyphenylbenzophenonderivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, deren Verwendung als UV Absorber, insbesondere zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung sowie kosmetische Mittel, enthaltend diese Verbindung.

Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

n_1 1 bis 4;

wenn $n_1 = 1$ bedeutet,

R_3 ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest; Hydroxy- C_1 - C_3 -Alkyl; mit einem oder mehreren C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes Cyclohexyl;

wenn $n_1 = 2$ bedeutet,

R_3 ein gegebenenfalls durch eine Carbonyl- oder Carboxygruppe unterbrochener Alkylen-, Cycloalkylen- oder Alkenylenrest;

wenn $n_1 = 3$ bedeutet,

R_3 einen Alkantriylrest;

wenn $n_1 = 4$ bedeutet,

R_3 einen Rest Alkantetraylrest;

A -O-; oder -N(R_4)-; und

R_4 Wasserstoff; C_1 - C_3 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_3 -Alkyl; bedeuten.

C_1 - C_{20} -Alkyl sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Hep-

tyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl oder Eicosyl.

C_2 - C_{20} -Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

C_3 - C_{10} -Cycloalkyl bedeutet z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl und insbesondere Cyclohexyl. Diese Reste können substituiert sein, z.B. durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene C_1 - C_4 -Alkylreste, insbesondere durch Methyl, und/oder durch Hydroxy. Sind Cycloalkylreste durch einen oder mehrere Substituenten substituiert, so sind sie bevorzugt durch einen, zwei oder vier, insbesondere durch einen oder zwei, gleiche oder verschiedene Substituenten substituiert.

C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl bedeutet z.B. Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecenyl und insbesondere Cyclohexenyl. Diese Reste können substituiert sein, z.B. durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene C_1 - C_4 -Alkylreste, insbesondere durch Methyl, und/oder durch Hydroxy. Sind Cycloalkenylreste durch einen oder mehrere Substituenten substituiert, so sind sie bevorzugt durch einen, zwei, drei oder vier, insbesondere durch einen oder zwei, gleiche oder verschiedene Substituenten substituiert.

Hydroxysubstituierte C_1 - C_5 -Alkylgruppen sind z.B. Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxypentyl.

Ein Alkylenelement bedeutet vorzugsweise ein C_1 - C_{12} -Alkylenelement, wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen oder Octylen.

Die Alkylenelemente können durch weitere C_1 - C_5 -Alkylreste substituiert sein.

Bedeutet R_1 und R_2 heterocyclische Reste, enthalten diese ein zwei, drei oder vier gleiche oder verschiedene Ringheteroatome. Besonders bevorzugt sind Heterocyclen, die ein, zwei oder drei, insbesondere ein oder zwei, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten.

Die Heterocyklen können mono- oder polycyclisch, z.B. mono-, bi- oder tricyclisch sein. Bevorzugt sind sie mono- oder bicyclisch, insbesondere monocyclisch. Die Ringe enthalten bevorzugt 5, 6 oder 7 Ringglieder. Beispiele für monocyclische und bicyclische heterocyclische Systeme, von denen sich in den Verbindungen der Formel (1) vorkommende Reste R_1 und R_2 ableiten können, sind z.B. Pyrrol, Furan, Thiophen, Imidazol, Pyrazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyran, Thiopyran, 1,4-Dioxan, 1,2-Oxazin, 1,3-Oxazin, 1,4-Oxazin, Indol, Benzothiophen, Benzofuran, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin und Thiomorpholin.

Vorzugsweise kommen Verbindungen der Formel (1) in Betracht, worin R_1 und R_2 C_1 - C_{20} -Alkyl, ganz besonders C_1 - C_5 -Alkyl; und insbesondere Ethyl bedeuten.

Vorzugsweise haben R_1 und R_2 in Formel (1) die gleiche Bedeutung.

Bedeutet in Formel (1) $n_1 = 1$, kommen vorzugsweise Verbindungen in Betracht, worin R_3 einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest; ganz besonders einen gesättigten heterocyclischen Rest bedeutet.

Unter diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, worin R_3 einen monocyclischen Rest mit 5, 6 oder 7 Ringgliedern mit einem oder zwei Heteroatomen bedeutet, insbesondere worin R_3 Morphonlinyl; Piperazinyl; Piperidyl; Pyrazolidinyl; Imadazolidinyl; oder Pyrrolidinyl; bedeutet.

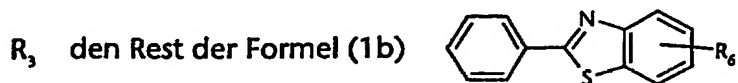
Weiterhin sind, wenn $n_1 = 1$ bedeutet, Verbindungen der Formel (1) bevorzugt, worin R_3 einen ungesättigten heterocyclischen Rest, vorzugsweise einen polycyclischen Rest bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen der Formel (1), worin

R_3 einen Rest der Formel (1a)  R_3 , und

R_3 einen polycyclischen heteroaromatischen Rest mit einem oder 2 Heteroatomen bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen Verbindungen der Formel (1), worin



bedeutet, worin

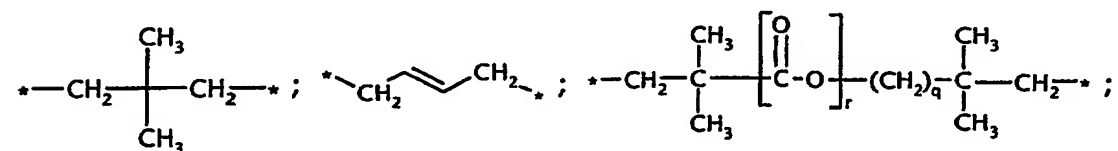
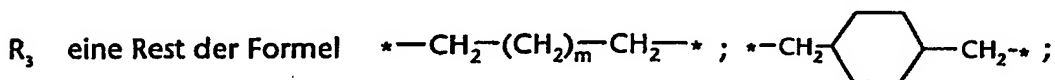
R_6 Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl;

bedeutet.

Bedeutet $n_1 = 2$, dann ist

R_3 vorzugsweise ein C_1 - C_{12} -Alkylrest, insbesondere ein C_2 - C_8 -Alkylrest.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin

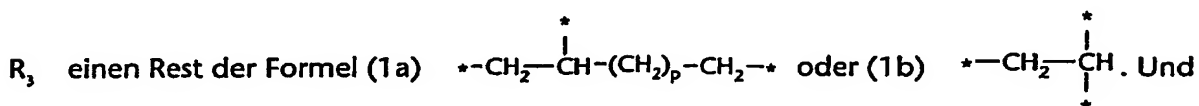


$r = 0$ oder 1 ; und

$q =$ eine Zahl von 0 bis 5 ;

bedeuten.

Bedeutet in Formel (1) $n_1 = 3$, dann bedeutet vorzugsweise



$p = 0$ bis 3 .

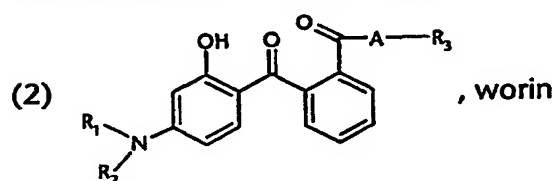
R_1 , R_2 und A haben dabei die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

Bedeutet in Formel (1) $n_1 = 4$, dann bedeutet vorzugsweise

R_3 einen Rest der Formel $\begin{array}{c} * \\ | \\ * - C - * \\ | \\ * \end{array}$; oder $\begin{array}{c} * \\ | \\ * - CH_2 - C - CH_2 - * \\ | \\ CH_2 \\ | \\ * \end{array}$.

R_1 , R_2 und A haben dabei die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

Bevorzugte, erfindungsgemäße Verbindungen entsprechen der Formel

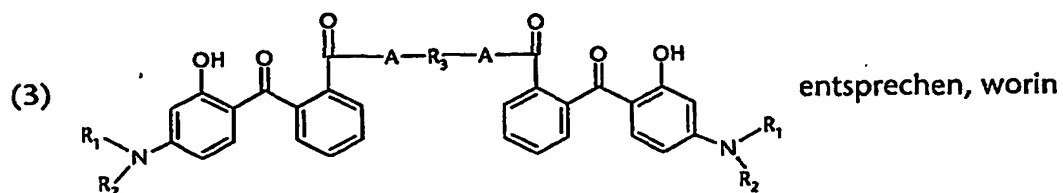


R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl;

A -NH; oder -O-; und

R_3 einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest bedeuten.

Weiterhin sind erfindungsgemäße Verbindungen bevorzugt, die der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl;

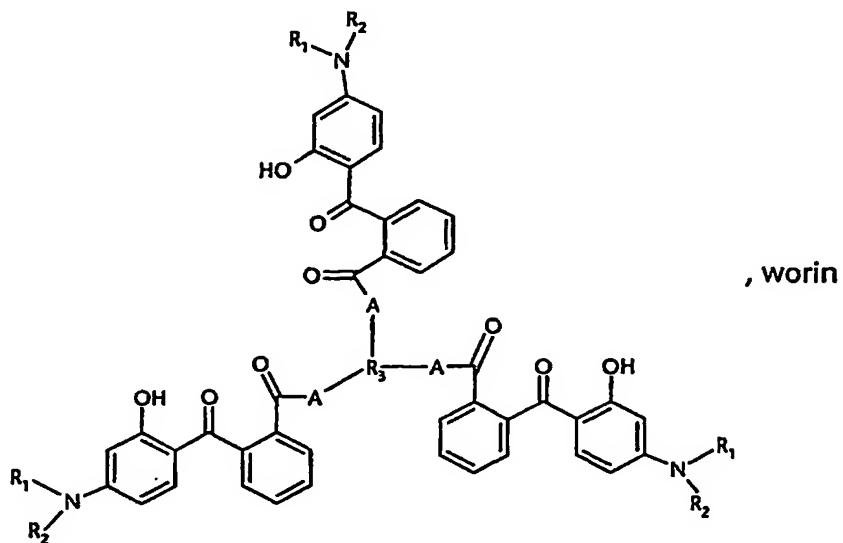
A -NH; oder -O-; und

R_3 einen C_1 - C_{12} -Alkylrest;

bedeuten.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel

(4)



R_1 und R_2 unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl;

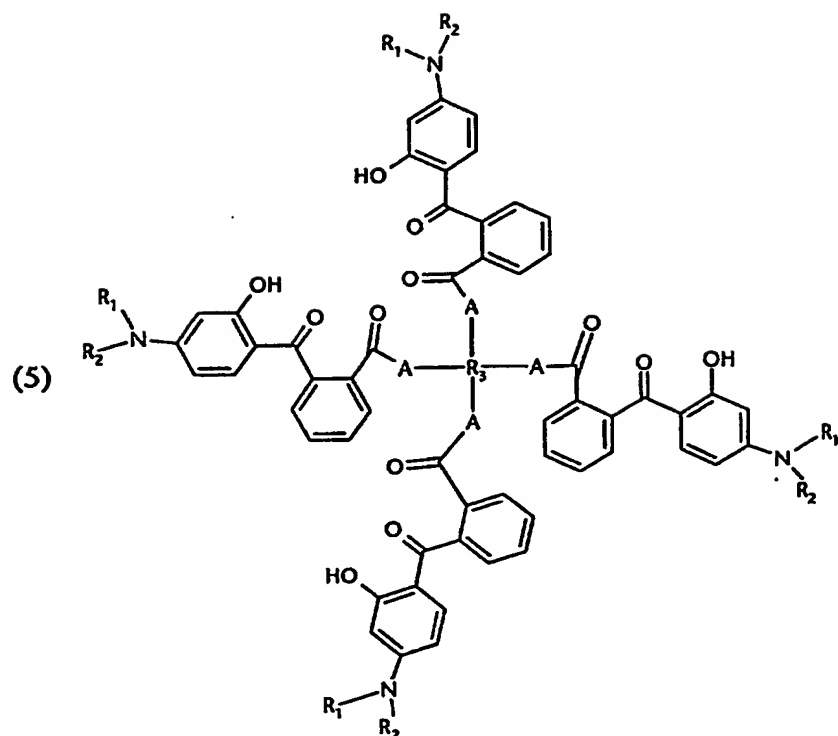
A -NH; oder -O-; und

R_3 einen $\text{---CH}_2\text{---}\overset{*}{\underset{|}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_p\text{---CH}_2\text{---}$ oder $\text{---CH}_2\text{---}\overset{*}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{---}$ Rest; und

p 0 bis 3;

bedeuten.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel

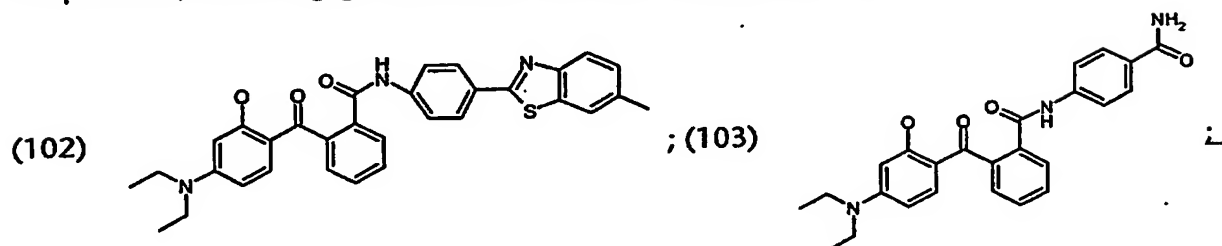


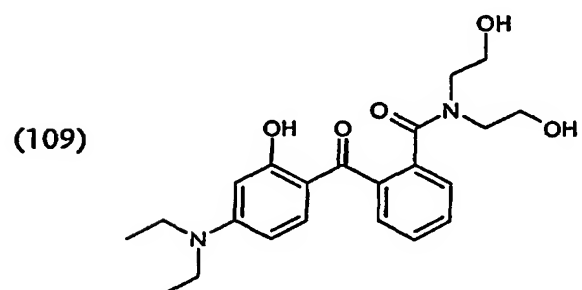
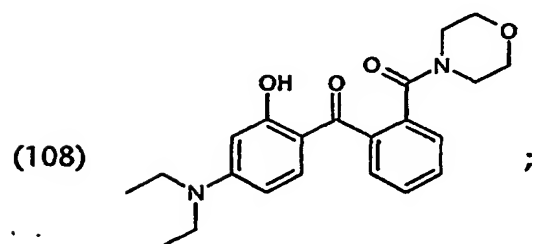
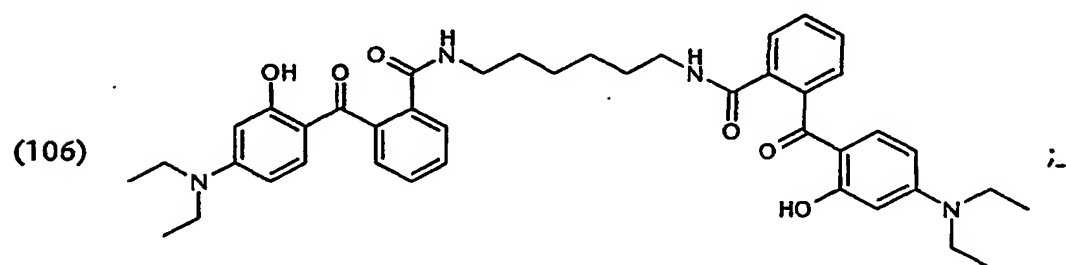
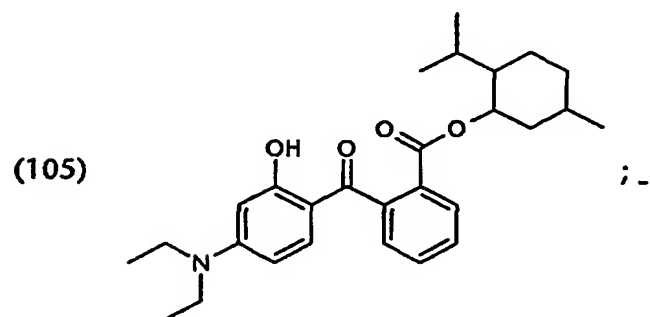
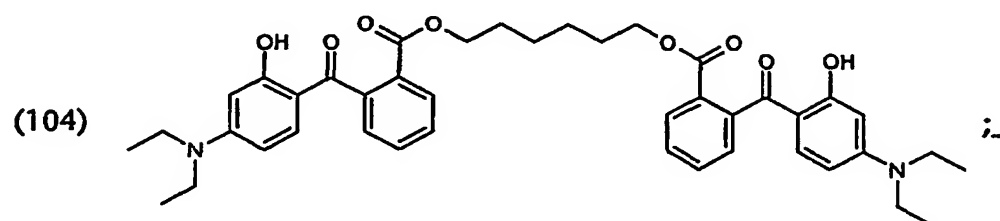
bevorzugt, worin

R_3 einen Rest der Formel $\begin{array}{c} * \\ | \\ * - C - * \\ | \\ * \end{array}$; oder $\begin{array}{c} * \\ | \\ * - CH_2 - C - CH_2 - * \\ | \\ * \end{array}$; und

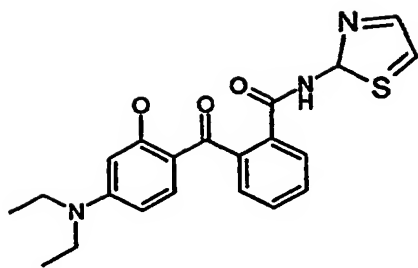
R_1 , R_2 und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Beispielhafte, erfindungsgemässe Verbindungen entsprechen den Formeln

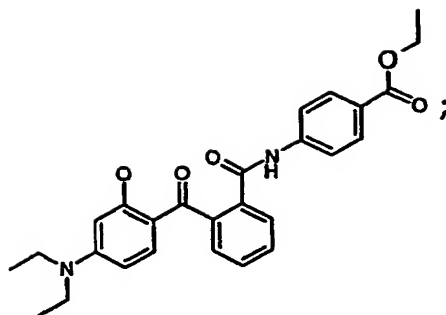




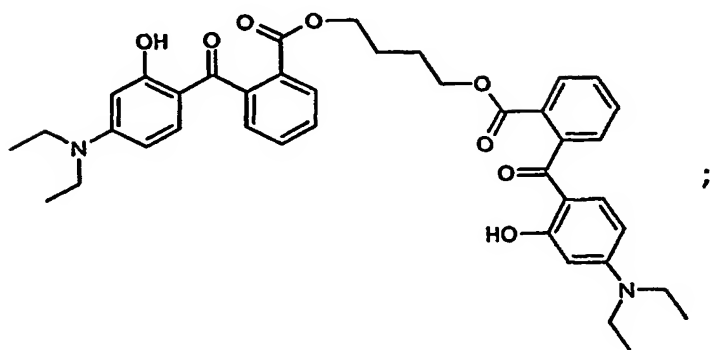
; (110)



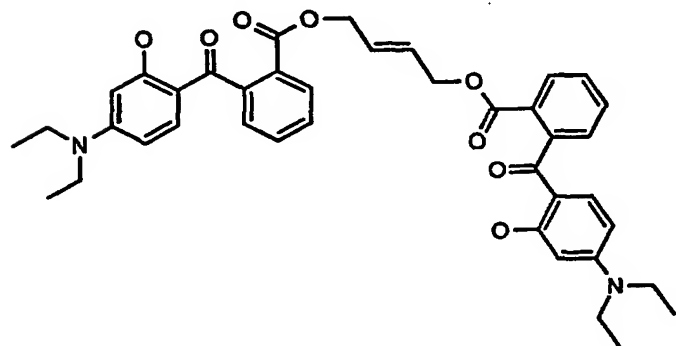
; (111)



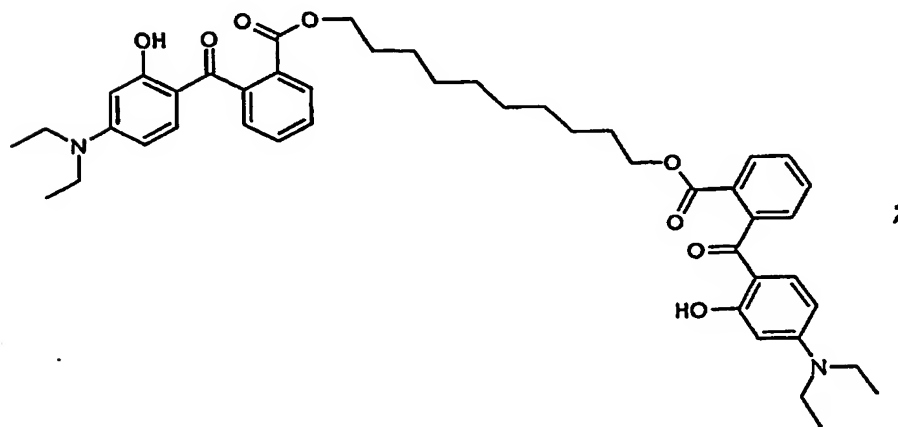
(112)

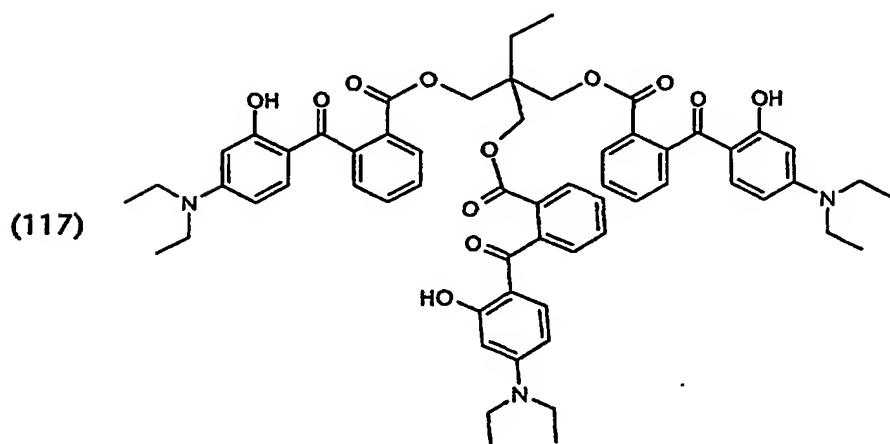
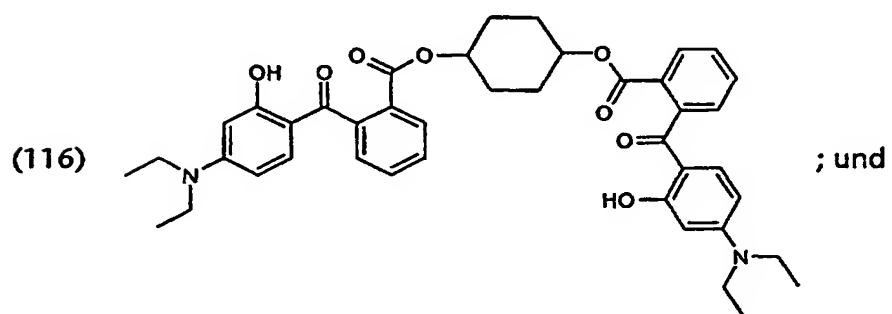
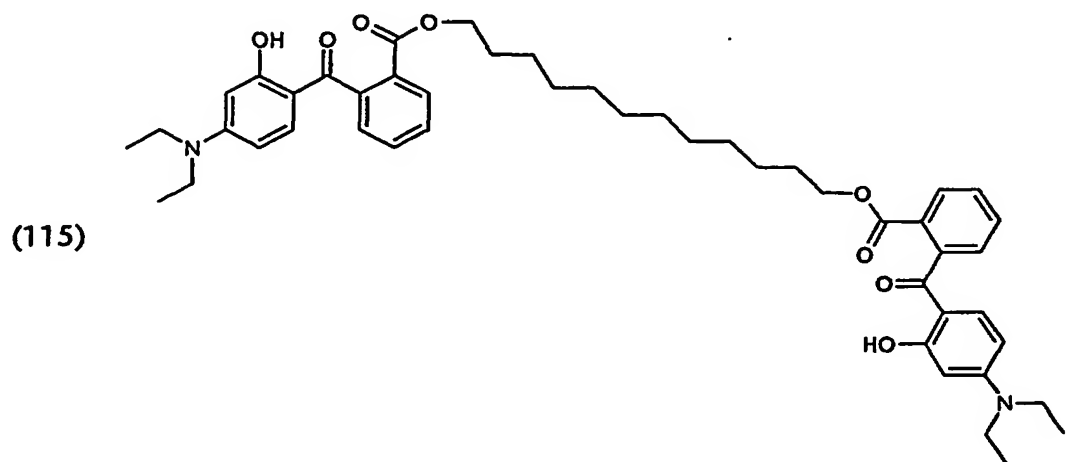


(113)



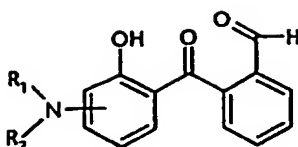
(114)

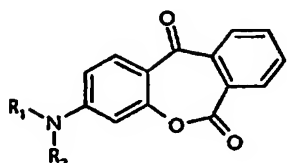




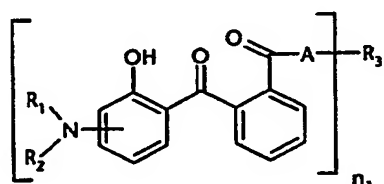
Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen, wie beispielsweise in der EP-1,046,391 beschrieben.⁶

Vorzugsweise lassen sich die Verbindungen der Formel (1) herstellen, indem man

(a) die Verbindung der Formel (6a)  zur Verbindung der Formel

(6b)  dehydratisiert und

(b) das Anhydrid mit der Verbindung (4c₁) H-N(R₄)-R₃ bzw. H-O-R₃ zur Verbindung der Formel

(1')  umsetzt, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkenyl; C₃-C₁₀-Cycloalkyl; C₃-C₁₀-Cycloalkenyl; oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

n₁ 1 bis 4;

Wenn n₁ = 1 bedeutet,

R₃ Wasserstoff; C₁-C₂₀-Alkyl; Hydroxy-C₁-C₃-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder mit einem oder mehreren C₁-C₃-Alkyl substituiertes C₃-C₁₀-Cyclohexyl; (Y-O)_pZ; C₆-C₁₀-Aryl; oder ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest;

Y C₁-C₁₂-Alkyl;

Z C₁-C₃-Alkyl;

p 1 bis 20;

wenn n₁ = 2 bedeutet,

R₃ ein gegebenenfalls durch eine Carbonyl- oder Carboxygruppe unterbrochener Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest;

wenn n₁ = 3 bedeutet,

R₃ einen Alkantriylrest;

wenn n₁ = 4 bedeutet,

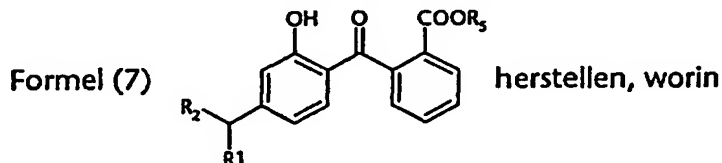
R₃ einen Rest Alkanttetraylrest;

A -O-; oder -N(R₂)-;

R_3 Wasserstoff; C_1 - C_3 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_3 -Alkyl; und
 R_3 Wasserstoff; C_1 - C_3 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_3 -Alkyl;
 bedeuten.

Das Herstellungsverfahren bildet einen weiteren Erfindungsgegenstand.

Vorzugsweise lassen sich mit dem erfindungsgemässen Verfahren Verbindungen der

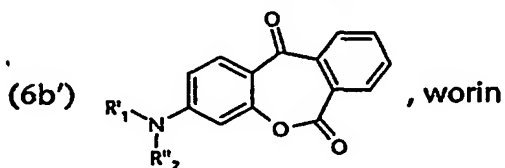


R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl; und
 R_3 Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl; oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl bedeuten.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 25 bis 200°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Lösungsmittel ist für die Reaktion im allgemeinen nicht notwendig. Falls ein Lösungsmittel verwendet wird, so werden vorzugsweise die in den Beispielen angegebenen Lösungsmittel eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich leicht als x-HCl-Salze umkristallisieren.

Die Zwischenverbindungen der Formel



R_1' und R_2'' unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;
 sind neu.

Sie dienen als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von organischen UV-Filtern. Die Verbindungen der Formel (6b') stellen einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Die Verbindungen der Formeln (1) eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare von Menschen und Tieren vor der Einwirkung von UV-Strahlung. Diese Verbindungen eignen sich daher als Lichtschutzmittel in kosmetischen, pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Präparaten.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Die erfindungsgemässen UV Absorber der Formel (1) können – je nach Bedeutung der Substituenten und abhängig von ihren physikalischen Eigenschaften - zur Formulierung in kosmetischen Präparaten als öllösliche Verbindungen oder im mikronisierten Zustand eingesetzt werden.

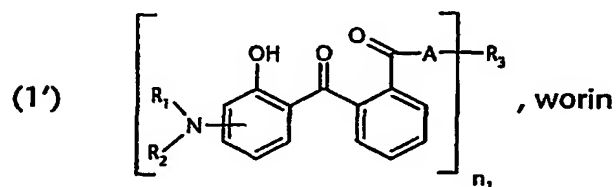
Zur Herstellung der mikronisierten UV Absorber können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutzensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol, N-Methylpyrrolidon u.a..
- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO₂) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssigkeiten (GASR-Prozess = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation with Compressed Antisolvents).

Als Mahlapparate zur Herstellung der mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Cetareth-25 oder einem Phospholipid.

Die so erhaltenen mikronisierten UV Absorber haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgröße von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 μm .

Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellt eine UV-Absorber-Dispersion dar, enthaltend
(a) einen mikronisierten UV-Absorber der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

Wenn $n_1 = 1$ bedeutet,

R_3 Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; nicht substituiertes oder mit einem oder mehreren C_1 - C_5 -Alkyl substituiertes C_3 - C_{10} -Cyclohexyl; $(Y-O)_pZ$; C_6 - C_{10} -Aryl; oder ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest;

Y C_1 - C_{12} -Alkylen;

Z C_1 - C_5 -Alkyl;

p 1 bis 20;

wenn $n_1 = 2$ bedeutet,

R_3 ein gegebenenfalls durch eine Carbonyl- oder Carboxygruppe unterbrochener Alkylen-, Cycloalkylen- oder Alkenylenrest;

wenn $n_1 = 3$ bedeutet,

R_3 einen Alkantriylrest;

wenn $n_1 = 4$ bedeutet,

R_3 einen Rest Alkyltetraylrest;

A -O-; oder -N(R_3)-; und

R_5 Wasserstoff; C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl;
bedeuten.

R_5 Wasserstoff; C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; und
bedeuten, mit einer Partikelgrösse von 0,02 bis 2 μ m, und
(b) ein geeignetes Dispergiermittel.

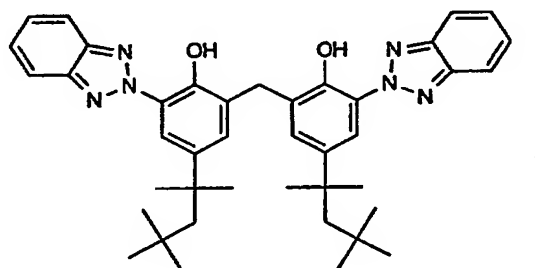
Die UV Absorber können auch trocken in Pulverform verwendet werden. Dazu werden die erfindungsgemässen UV Absorber der Formel (1) bekannten Mahlverfahren unterzogen wie Vakuumzerstäubung, Gegenstromsprühtrocknung usw.. Diese Pulver haben eine Partikelgrösse von 0,1 μ m bis 2 μ m. Zur Vermeidung von Agglomerationsprozessen können die UV Absorber vor dem Pulverisierungsprozess mit einer oberflächenaktiven Verbindung wie z.B. einem anionischen, nichtionogenen, oder amphoteren Tensid, wie z.B. Phospholipide oder bekannte Polymere, wie PVP, Acrylate usw. überzogen werden.

Das kosmetische Präparat kann neben dem erfindungsgemässen UV-Absorber auch noch einen oder mehrere weitere UV-Schutzstoffe der folgenden Substanzklassen enthalten:

1. p-Aminobenzoesäurederivate, wie z.B. 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester;
2. Salicylsäurederivate, wie z.B. Salicylsäure-2-ethylhexylester;
3. Benzophenonderivate, wie z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und sein 5-sulfonsäurederivat;
4. Dibenzoylmethanderivate, wie z.B. 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
5. Diphenylacrylate, wie z.B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylat und 3-(Benzofuran-2-yl)-2-cyanoacrylat;
6. 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und -ester;
7. Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in der EP-A-582,189, US-A-5,338,539, US-A-5,518,713 und der EP-A-613,893;
8. polymere UV-Absorber wie z.B. die in der EP-A-709,080 beschriebenen Benzyliden-malonatderivate;
9. Zimtsäurederivate, wie z.B. die in der US-A-5,601,811 und WO 97/00851 offenbarten 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester bzw. Isoamylester oder Zimtsäurederivate;

10. Campherderivate, wie z.B. 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-yliden-methyl)-benzyl]acrylamid-Polymer, 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on methysulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulphonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze; Campherbenzalkoniummethosulfat;
11. Hydroxyphenyltriazinverbindungen, wie z.B. 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethyltrisilyl-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin;
12. Benztriazolverbindungen, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-

tetramethylbutyl)-phenol



13. Trianilino-s-Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin sowie die in der US-A-5,332,568, EP-A-517,104, EP-A-507,691, WO 93/17002 und EP-A-570,838 offenbarten UV-Absorber;
14. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;
15. Menthyl-o-aminobenzoat;
16. TiO_2 (unterschiedlich umhüllt), ZnO und Mica.

Auch die in "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc. , New York and Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) beschriebenen UV-Absorber können als zusätzliche UV-Schutzstoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind hierbei die in der folgenden Tabelle angegebenen Lichtschutzmittel:

<u>INCI</u>	<u>Chemical Name</u>	<u>CAS No.</u>
3-BENZYLIDENE CAMPHOR	1,7,7-trimethyl-3-(phenylmethylene)bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	15087-24-8
4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR	(+/-)-1,7,7-trimethyl-3-[(4-methylphenyl)-methylene]bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	36861-47-9
BENZOPHENONE-10	(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)methanone	1641-17-4
BENZOPHENONE-1	2,4-dihydroxybenzophenone	131-56-6
BENZOPHENONE-2	2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone	131-55-5
BENZOPHENONE-3	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone;	131-57-7
BENZOPHENONE-4	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulfonic acid	4065-45-6
BENZOPHENONE-6	2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone	131-54-4
BENZOPHENONE-8	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	131-53-3
BENZYLIDENE CAMPHOR SULFONIC ACID	Alpha-(2-oxoborn-3-ylidene)toluene-4-sulphonic acid and its salts	56039-58-8
BUTYL METHOXYDIBENZOYL-METHANE	1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione	70356-09-1
CAMPHOR BENZALKONIUM METHOSULFATE	Methyl N,N,N-trimethyl-4-[(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ylidene)methyl]-anilinium sulphate;	52793-97-2
CINOXATE	2-Ethoxyethyl-p-methoxycinnamate	104-28-9
DEA-METHOXYCINNAMATE	Diethanolamine salt of p-methoxy hydro cinnamate	56265-46-4
DIISOPROPYL METHYL CINNAMATE	2-propenoic acid, 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-, methyl ester	32580-71-5
DIPROPYLENE GLYCOL SALICYLATE	Dipropylene glycol salicylate	7491-14-7
ETHYL DIHYDROXYPROPYL PABA	Ethyl 4-bis(2-hydroxypropyl)-aminobenzoate	58882-17-0
ETHYL DIISOPROPYL-CINNAMATE	Ethyl 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]acrylate	32580-72-6
ETHYL METHOXYCINNAMATE	Ethyl p-methoxycinnamate	1929-30-2

<u>INCI</u>	<u>Chemical Name</u>	<u>CAS No.</u>
GLYCERYL OCTANOATE DIMETHOXYCINNAMATE		
GLYCERYL PABA	Glyceryl 1- (4-aminobenzoate)	136-44-7
HOMOSALATE	3,3,5-Trimethyl cyclohexyl-2-hydroxy benzoate	118-56-9
ISOAMYL p-METHOXY-CINNAMATE	Isopentyl p-methoxycinnamate	71617-10-2
ISOPROPYL DIBENZOYL-METHANE	1-[4-(1-methylethyl)phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione	63250-25-9
ISOPROPYL METHOXY-CINNAMATE	Isopropyl p-methoxycinnamate	5466-76-2
LAWSONE	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	83-72-7
MENTHYL ANTHRANILATE	Menthyl-o-aminobenzoate	134-09-8
MENTHYL SALICYLATE	Menthyl salicylate	89-46-3
OCTOCRYLENE	2-Ethylhexyl 2-cyano,3,3-diphenylacrylate	6197-30-4
ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA	2- ethylhexyl 4- (dimethylamino)benzoate	21245-02-3
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	2- ethylhexyl 4- methoxycinnamate	5466-77-3
ETHYLHEXYL SALICYLATE	2- ethylhexyl salicylate	118-60-5
ETHYLHEXYL TRIAZONE	Benzoic acid, 4, 4', 4''- (1, 3, 5- triazine- 2, 4, 6- triyltriimino)tris- , tris(2- ethylhexyl) ester; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazine	88122-99-0
PABA	4- aminobenzoic acid	150-13-0
PEG-25 PABA	Benzoic acid, 4-amino-, ethyl ester, polymer with oxirane	113010-52-9
PENTYL DIMETHYL PABA	amyl dimethyl PABA	14779-78-3
PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2- phenyl- 1H- benzimidazole- 5- sulphonic acid	27503-81-7
POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR		113783-61-2
TEA-SALICYLATE	Triethanolamine salicylate	2174-16-5

<u>INCI</u>	<u>Chemical Name</u>	<u>CAS No.</u>
TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID	3, 3'- (1, 4- phenylenedimethylene)bis[7, 7-dimethyl- 2- oxo- bicyclo[2.2.1]heptane- 1-methanesulfonic acid]	90457-82-2
TITANIUM DIOXIDE	Titanium dioxide	13463-67-7
DIGALLOYL TRIOLEATE	Digalloyl trioleate	17048-39-4
ZINC OXIDE	Zinc oxide	1314-13-2
Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol	2,2'-Methylene-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol]	103597-45-1
Bis-ethyhexyloxyphenol methoxyphenyltriazine	2,4-bis{[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazine	187393-00-6
BISIMIDAZYLATE	1H-Benzimidazole-4,6-disulfonic acid, 2,2'-(1,4-phenylene)bis-, disodium salt	180898-37-7
DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE	Benzoic acid, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimethylethyl)amino]carbonyl]phenyl]amino][1,3,5-triazine-2,4-diyl]diimino]bis-, bis(2-ethylhexyl)ester	154702-15-5
DROMETRIZOLE TRISILOXANE	Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-	155633-54-8
BENZYLIDENE MALONATE POLYSILOXANE	alpha-(trimethylsilyl)-omega-(trimethylsilyloxy)poly[oxy(dimethyl)silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}-1-methyleneethyl)-silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}prop-1-enyl)silylene]	207574-74-1
	2-(4-Diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoic hexylester	302776-68-7

Jedes der oben angegebenen Lichtschutzmittel, insbesondere die in obiger Tabelle als bevorzugt angegebenen Lichtschutzmittel, kann in Mischung mit dem erfindungsgemässen UV-Absorber verwendet werden. Selbstverständlich können hierzu neben den erfindungsgemässen UV-Absorbern auch mehr als eines der zusätzlichen Lichtschutzmittel verwendet werden, wie z.B. zwei, drei, vier, fünf oder sechs weitere Lichtschutzmittel. Bevorzugt werden Mischungsverhältnisse von erfindungsgemässen UV Absorbern/weiteren Lichtschutzmitteln von 1:99 bis 99:1, insbesondere 1:95 bis 95:1 und vorzugsweise 10:90 bis 90:10, bezogen auf das Gewicht, verwendet. Von besonderem Interesse sind Mischungsverhältnisse von 20:80 bis 80:20, insbesondere 40:60 bis 60:40 und vorzugsweise ca. 50:50. Solche

Mischungen können u.a. zur Verbesserung der Löslichkeit oder zur Erhöhung der UV Absorption eingesetzt werden.

Entsprechende Mischungen können insbesondere vorteilhaft in der erfindungsgemässen kosmetischen Zusammensetzung verwendet werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten z.B. 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber der Formel (1) oder einer mikronisierten UV-Absorber-Dispersion, enthaltend einen UV-Absorber der Formel (1) sowie mindestens einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzungen kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten, insbesondere durch Nutzung der Lösungseigenschaften von bereits bekannten kosmetischen UV-Absorbern wie z.B. OMC, Salicylsäure-isooctylester u.a., erfolgen. Der UV Absorber kann hierbei z.B. ohne weitere Behandlung, oder in mikronisiertem Zustand oder auch als Pulver eingesetzt werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen können beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben sein.

Als wasser- und ölhaltige Emulsionen (z.B. W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder – Mikroemulsionen) enthalten diese beispielsweise

0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber,

1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens einer Ölkomponente,

0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Emulgators,

10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, an Wasser, und

0 bis 88,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, weitere kosmetisch verträgliche Hilfsstoffe.

Als Ölkomponenten von ölhaltigen Zusammensetzungen (z.B. Öle, W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder -Mikroemulsionen) kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{24} -Fettsäuren mit linearen C_3 - C_{24} -Alkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{24} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{24} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{24} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C_2 - C_{12} -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle (wie Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls), verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether, n-Hexyl-n-undecylether, Di-tert-butylether, Di-isopentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Von Bedeutung sind ferner Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmo-

leinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckabspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linoylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Isopropylmyristat, Isononansäure- C_{16} - C_{18} -Alkylester, Stearinsäure-2-ethylhexylester, Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat. Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotridecanoat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglycol-di-isostearat, Propylenglycol-di-pe-largonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycoldi-caprylat verwendbare Ölkomponenten dar. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglycol, Glycerin und Sorbitol. Es können auch zwei- und/oder dreiwertige Metallsalze (Erdalkali, Al^{3+} u.a.) einer oder mehrerer Alkylcarbonsäuren verwendet werden.

Die Ölkomponenten können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

Für die Zusammensetzungen können jede konventionell einsetzbaren Emulgatoren verwendet werden.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ceteareth-20 oder Ceteareth-12;
- C_{12} - C_{22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte, wie z.B. Glyceryl Stearate, Glyceryl Isostearate, Glyceryl Oleate, Sorbitan Oleate oder Sorbitan Sesquioleate;
- C_8 - C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 1,4, und Glucose als Zuckerkomponente, bevorzugt sind;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 60 Mol, insbesondere 15 bis 60 Mol, Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Triglyceryl Diisostearate, Polyglyceryl-2 Sesquiisostearate oder Polyglyceryl Dimerate. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_8 - C_{22} -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose), wie z.B. Polyglyceryl-2-Dihydroxystearate oder Polyglyceryl-2-Diricinoleate;
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl;
- Silikonöl-Emulgatoren wie z.B. Silikonpolyol;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate, wie z.B. Cetyl Dimethicone Copolyol;

- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol (vgl. DE-A-1,165574) und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin, wie z.B. Polyglyceryl-3 Glucose Distearate, Polyglyceryl-3 Glucose Dioleate, Methyl Glucose Dioleate oder Dicocoyl Pentaerythryl Distearyl Citrate sowie
- Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei in der Regel um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12} - C_{18} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind z.B. aus der DE-A-2,024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_8 - C_{18} -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden insbesondere solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in

der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden insbesondere solche verstanden, die ausser einer C_8 - C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} - C_{18} -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Nichtionogene Emulgatoren sind bevorzugt. Unter den genannten nichtionogenen Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 4 bis 30 EO-Einheiten besonders bevorzugt.

Die Emulgatoren können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 4 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich, auf die Verwendung von Emulgatoren zu verzichten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, wie beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwaxse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Silikonverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellbildner, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acrylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind z.B. Fettalkoholpolyglycol-ethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäurearcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen, zu nennen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäure wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxymethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylol-

propan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz oder Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxymethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400[®] von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat[®] (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxpropyl hydrolyzed collagen (Lamequat[®]L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine[®]/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat[®] 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR-A-2 252 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogeenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar[®] C-17, Jaguar[®] C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol[®] A-15, Mirapol[®] AD-1, Mirapol[®] AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl

flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydrierte Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage (vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)). Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt(FRG, befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist (vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxyacetate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie bei-

spielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweisszersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Zubereitungen (insbesondere in den Stiftzubereitungen) enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidingluconat. Als besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol erwiesen (Irgasan®, Ciba Specialty Chemicals Inc.).

Als Antischuppenmittel können z.B. Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereiche, quaternäre Cellulosederivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead *Cosm. Toil.* 108, 95 (1993) entnommen werden.

Neben den primären Lichtschutzstoffen können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut bzw. Haare eindringt. Typische Beispiele für solche Antioxidantien sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. -Carotin, -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglycose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin,

EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, N-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]sulfanilsäure (und deren Salze, wie z.B. die Natriumsalze), Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäss geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe. Ferner seien HALS (= "Hindered Amine Light Stabilizers")-Verbindungen genannt. Der Anteil der Antioxidantien liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV Absorber.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;

- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in der Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und/oder synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind z.B. Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Maceris, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffe sind z.B. Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenwasserstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen z.B. Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl.

Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allyl-amyglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seiten 81 bis 106 zusammengestellt sind. Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien, wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid).

Auch zahlreiche Riechstoffe und ätherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Weiterhin können die kosmetischen Zusammensetzungen als Hilfsmittel Entschäumer, wie Silicone, Strukturanten, wie Maleinsäure, Lösungsvermittler, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Diethylenglycol, Trübungsmittel, wie Latex, Styrol/PVP- oder Styrol-Acrylamid-Copolymere, Komplexbildner, wie EDTA, NTA, -Alanindiessigsäure oder Phosphonsäuren, Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂, N₂ oder Luft, sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte,

Reduktionsmittel, wie Thioglycolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure oder -Mercaptoethansulfonsäure, oder Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat oder Natriumbromat, enthalten.

Als Insekten-Repellentien kommen z.B. N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage; als Selbstbräuner eignet sich z.B. Dihydroxyaceton, Erythrulose oder Mischungen aus Dihydroxyaceton und Erythrulose.

Erfindungsgemässe kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeliner, Augencremes oder Eye-Fix-Cremes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;
- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogelee, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;

- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in den verschiedensten Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

- in Form von flüssigen Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für die Haut sind hierbei Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate; ferner Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes. Von besonderem Interesse sind hierbei Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzöle, Sonnenschutzmilch sowie Sonnenschutzpräparate in Form eines Sprays.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für Haare sind hierbei die oben genannten Mittel zur Haarbehandlung, insbesondere Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume sowie Haarsprays. Von besonderem Interesse sind hierbei Haarwaschmittel in Form von Shampoos.

Ein Shampoo hat z.B. die folgende Zusammensetzung: 0,01 bis 5 Gew.-% eines der erfindungsgemässen UV Absorber, 12,0 Gew.-% Natrium-Laureth-2-sulfat, 4,0 Gew.-% Cocamidopropylbetain, 3,0 Gew.-% NaCl und Wasser ad 100%.

Insbesondere können zum Beispiel die folgenden haarkosmetischen Formulierungen verwendet werden:

- a₁) spontan emulgierende Stammformulierung, bestehend aus dem erfindungsgemässen UV Absorber, PEG-6-C₁₀-Oxoalkohol und Sorbitanesquioleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- a₂) spontan emulgierende Stammformulierung bestehend aus dem dem erfindungsgemässen UV Absorber, Tributylcitrat und PEG-20-Sorbitanmonooleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- b) Quatdotierte Lösungen des erfindungsgemässen UV Absorbers in Butyltriglykol und Tributylcitrat;
- c) Mischungen oder Lösungen des erfindungsgemässen UV-Absorbers mit n-Alkylpyrrolidon.

Das erfindungsgemäße kosmetische Präparat enthält 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines UV-Absorbers der Formel (1) oder eines Gemisches aus UV-Absorbern und einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung des kosmetischen Präparats kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten erfolgen.

Das erfindungsgemäße kosmetische Präparat kann als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion, als Öl-in-Alkohol-Lotion, als vesikuläre Dispersion eines ionischen oder nicht-ionischen amphiphilen Lipids, als Gel, fester Stift oder als Aerosol-Formulierung formuliert werden.

Als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion enthält der kosmetisch verträgliche Hilfsstoff vorzugsweise 5 bis 50% einer Ölphase, 5 bis 20% eines Emulgators und 30 bis 90% Wasser. Die Ölphase kann dabei irgendein für kosmetische Formulierungen geeignetes Öl enthalten, wie z.B. ein oder mehrere Kohlenwasserstofföle, ein Wachs, ein natürliches Öl, ein Silikon-Öl, einen Fettsäureester oder einen Fettalkohol. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglycol, Glycerin und Sorbitol.

Für das erfindungsgemäße kosmetische Präparat kann jeder konventionell einsetzbare Emulgator verwendet werden, wie z.B. einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl; oder ein Silikonöl-Emulgator wie z.B. Silikonpolyol; eine gegebenenfalls ethoxylierte Fettsäureseife; ein ethoxylierter Fettalkohol; ein gegebenenfalls ethoxylierter Sorbitanester; eine ethoxylierte Fettsäure; oder ein ethoxyliertes Glycerid.

Das kosmetische Präparat kann auch weitere Komponenten, wie z.B. Emollients, Emulsionsstabilisatoren, Haut-Feuchthaltemittel, Hautbräunungsbeschleuniger, Verdickungsmittel wie z.B. Xanthan, Feuchtigkeit-Retentionsmittel wie z.B. Glycerin, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe enthalten.

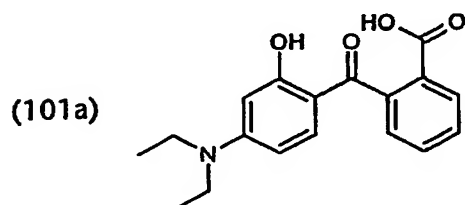
Das erfindungsgemässe kosmetische Präparat zeichnet sich durch exzellenten Schutz der menschlichen Haut gegen den schädigenden Einfluss von Sonnenlicht aus.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den hergestellten aminosubstituierten Hydroxyphenylbenzophenon-derivaten auf die Reinsubstanz.

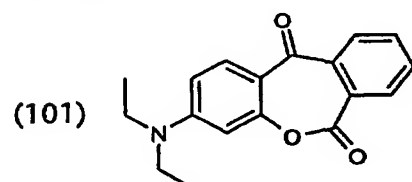
Herstellungsbeispiele neuer Verbindungen

Beispiel 1: Herstellung von 3-Diethylamino-dibenzo-oxepin (DEDO)

In einem Reaktionsgefäß werden 62.7 g der Verbindung der Formel



in 400 g Essigsäureethylester bei RT unter Rühren suspendiert. In diese Suspension wird eine Lösung von 44.4 g Dicyclohexylcarbodiimid, gelöst in 200 g Essigsäureethylester eingerührt. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 30°C an. Die Suspension wird bei RT während etwa 10 Stunden intensiv gerührt und anschliessend über einen Faltenfilter filtriert. Aus dem Filtrat wird nach dem Eindampfen durch Kristallisation aus Essigsäureethylester (60g)/Cyclohexan (220g) Gemisch das reine Produkt der Formel



als gelbe Kristalle erhalten.

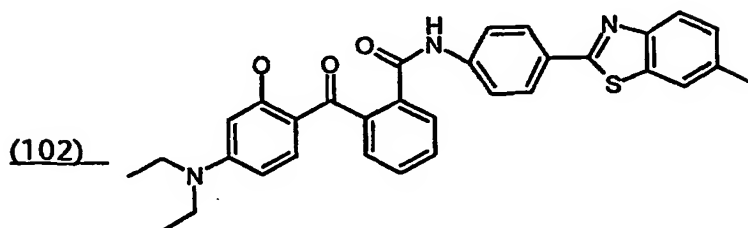
Ausbeute: 42 g

Fp: 83.5°C

Analysen: C,H,N Gehalt entspricht den Theoriewerten; H-NMR ; C-NMR ; MS bestätigen die Oxepin Struktur

Analog kann man diese Verbindung durch Dehydratisierung von BB-Säure mit Acetanhydrid anstelle von Dicyclohexylcarbodiimid erhalten.

Beispiel 2: Herstellung der Verbindung der Formel



7.2 g 2-(4-Aminophenyl)-6-methyl-benzothiazol werden in 60 ml Diethylenglycol-dimethyl-ether bei RT suspendiert. Eine Lösung von 10.6g der Verbindung der Formel (101), gelöst in 20 ml Diethylenglycol-dimethylether, werden unter Rühren zugesetzt und die Reaktionsmasse auf 90°C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden kühlt man die Reaktionsmasse auf RT ab und filtriert das Rohprodukt ab. Die reine Verbindung wird durch Extraktion des Rohproduktes mit Ethanol erhalten.

Ausbeute : 7.3 g beiges Pulver

Fp: 225°C

C= 71.6% ; H = 5.2% ; N = 7.8% ; S = 5.96 % alle Werte in Übereinstimmung mit der Theorie

UV Spektrum aufgenommen in Dioxan:

1. Maximum bei 336 nm $\epsilon = 57318$

2. Maximum bei 360 nm $\epsilon = 49032$

Beispiel 3: Herstellung einer Dispersion mit einem Aktivgehalt von 38 %:

Im Dispermat LC beschickt mit 19.3g Mahlperlen ER 120 S, 0.3-0.4 mm werden

3.4g der Verbindung der Formel (102)

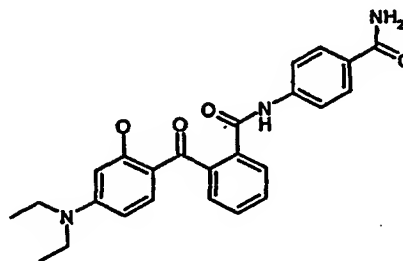
0.3g Arlacel P 135 und

5.3g Crodamol AB

während 4.5 Stunden gemahlen. Man erhält eine sehr feine Dispersion. Diese weist einen SPF Wert von 16.4.

Diese Dispersion deckt sehr gut einen breiten UV-Bereich (320 bis 380 nm) ab.

Beispiel 4: Herstellung der Verbindung der Formel (103)



6 g der Verbindung der Formel (101) werden in 40 ml Dioxan gelöst. In diese Lösung werden 2.5 g 4-Aminobenzamid unter Rühren eingetragen. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei 85°C wird am Vakuum Dioxan entfernt und der Rückstand durch eine Kristallisation aus 2-Methoxyethanol zu reinem Produkt aufbereitet.

Ausbeute: 3 g weisse Kristalle

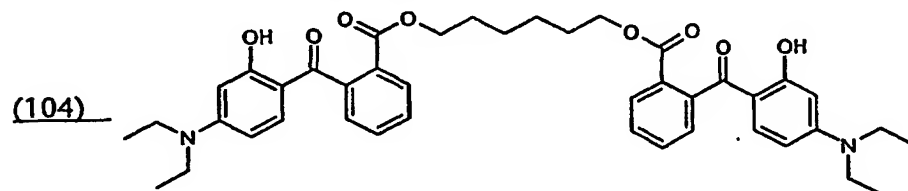
Fp 254°C

Elementaranalyse : C,H,N Gehalt entspricht den Theoriewerten.

UV-Spektrum, aufgenommen in Dioxan:

Maximum bei 358 nm ; $\epsilon = 34848$

Beispiel 5: Verbindung der Formel



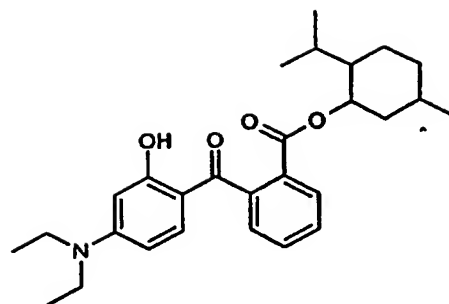
2.36 g 1,6-Hexandiol, 6g Toluol und 11.8g der Verbindung der Formel (101) werden während 5 Stunden bei 110°C gerührt.

Hierauf wird Toluol abdestilliert und der destillierte Rückstand aus Aceton kristallisiert.

Ausbeute: 7.2 g weisse Kristalle

Fp: 148°C

Beispiel 6: Herstellung der Verbindung der Formel (105)

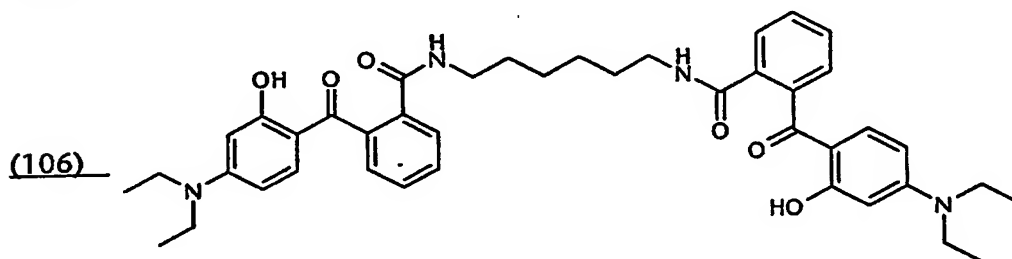


9.2 g der Verbindung der Formel (101), 14.4g racemisches Menthol, 18 ml Diethylenglycol-dimethylether, 0.1g 1.8-Diazabicyclo(5.4.0)-undec-7-ene(1,5,5) werden während 2 Stunden bei 100°C gerührt. Hierauf wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60/Toluol –Essigsäureethylester 8:2) aufgetrennt.
Ausbeute: 12.8g glasige nichtkristalline Masse
Analysen: C/H/N = 74.5%/8.4%/3.04% in Übereinstimmung mit der Theorie.

UV Spektrum aufgenommen in Dioxan:

Maximum bei 351 nm ; $\epsilon=38565$

Beispiel 7: Herstellung der Verbindung der Formel



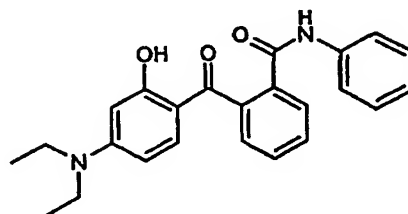
6 g der Verbindung der Formel (101) werden in 30 ml Dioxan bei RT gelöst. In diese Lösung tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.16 g 1.6-Diaminohexan, gelöst in 20 ml Dioxan zu. Man lässt die Reaktionsmasse bei RT während 12 Stunden rühren, hierauf entfernt man Dioxan im Vakuum und kristallisiert das Rohprodukt nach einer Extraktion mit Wasser aus Methanol.

Ausbeute: 4.2 g , gelbe Kristalle,

Fp: 160°C

Elementaranalyse entspricht den theoretischen Werten

Beispiel 8: Herstellung der Verbindung der Formel (107)



9 g der Verbindung der Formel (101) und 8.4g Anilin werden in 18 ml Diethylenglycol-dimethylether gelöst. Die Reaktionsmasse wird auf 70°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur während 3 Stunden gerührt. Nach dem Eindampfen der Reaktionsmasse im Vakuum wird nach Kristallisation aus Methanol das reine Produkt erhalten.

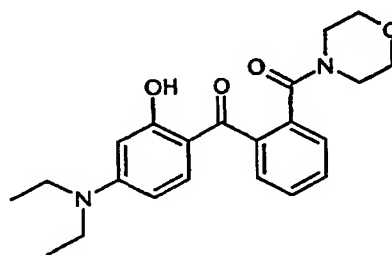
Ausbeute: 6.2 g gelbe Kristalle

Fp: 152°C

UV Spektrum (in Dioxan)

Maximum bei 359 nm ; $\epsilon = 34724$

Beispiel 9: Herstellung der Verbindung der Formel (108)



7.4 g der Verbindung der Formel (101) werden in 25 ml Dioxan gelöst. In diese Lösung werden 3.3 g Morpholin, gelöst in 10 ml Dioxan eingerührt. Man rührt die Reaktionsmasse während ca. 20 Stunden bei Raumtemperatur aus, dampft das Reaktionsgemisch im Vakuum ein und kristallisiert das reine Produkt aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 7.5 g gelbe Kristalle;

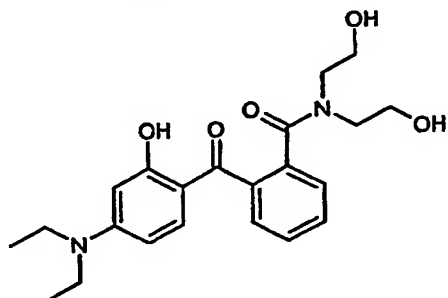
Fp. 155°C

UV Spektrum (in Dioxan):

Maximum bei 360 nm; $\epsilon = 37900$

Beispiel 10: Herstellung der Verbindung der Formel

(109)



9 g der Verbindung der Formel (101), 9.5 g Diethanolamin, gelöst in 30 ml Diehylenglycol-dimethylether werden bei 85°C während 3 Stunden gerührt. Die Reaktionsmasse wird im Vakuum (0.03 mB/70°C) eingeengt. Der Rückstand wird mit ca. 250 ml Wasser bei 70°C extrahiert. Aus der wässrigen Phase kristallisiert die reine Verbindung nach Abkühlen aus.

Ausbeute: 2.1g gelbe Kristalle;

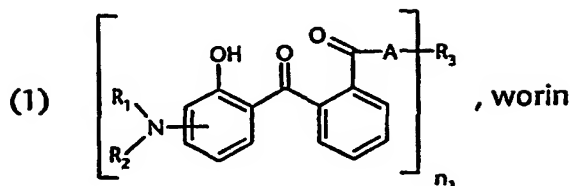
Fp. 141°C

UV Spektrum (in Dioxan):

Maximum bei 359 nm; $\epsilon = 35080$

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

n_1 1 bis 4;

wenn $n_1 = 1$ bedeutet,

R_3 ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest; Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; mit einem oder mehreren C_1 - C_5 -Alkyl substituiertes Cyclohexyl;

wenn $n_1 = 2$ bedeutet,

R_3 ein gegebenenfalls durch eine Carbonyl- oder Carboxygruppe unterbrochener Alkylen-, Cycloalkylen- oder Alkenylenrest;

wenn $n_1 = 3$ bedeutet,

R_3 einen Alkantriylrest;

wenn $n_1 = 4$ bedeutet,

R_3 einen Alkantetraylrest;

A -O-; oder -N(R_5)-; und

R_5 Wasserstoff; C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl; insbesondere Ethyl bedeuten.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung haben.

5. Verbindungen nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn $n_1 = 1$ bedeutet,
 R_3 einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest;
bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn $n_1 = 1$ bedeutet,
 R_3 einen gesättigten heterocyclischen Rest bildet.

7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
 R_3 einen monocyclischen Rest mit 5, 6 oder 7 Ringgliedern mit einem oder zwei Heteroatomen bedeutet.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
 R_3 Morphonlinyl; Piperazinyl; Piperidyl; Pyrazolidinyl; Imadazolidinyl; oder Pyrrolidinyl;
bedeutet.

9. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 R_3 einen ungesättigten heterocyclischen Rest bedeutet.

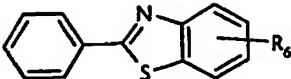
10. Verbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass
 R_3 einen polycyclischen Rest bedeutet.

11. Verbindungen nach Anspruch 5, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass

R_3 einen Rest der Formel (1a)  R_5 , und

R_5 einen polycyclischen heteroaromatischen Rest mit einem oder 2 Heteroatomen
bedeuten.

12. Verbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass

R_3 den Rest der Formel (1b) 

bedeutet, worin

R_6 Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl;


bedeutet.

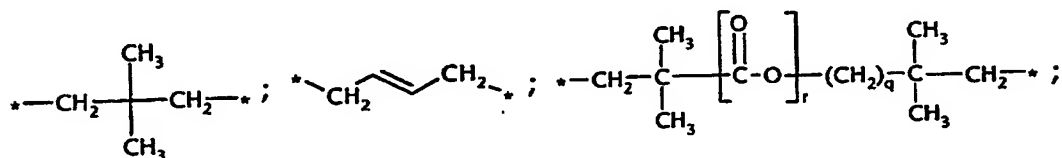
13. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn $n_1 = 2$ bedeutet,

R_3 ein C_1 - C_{12} -Alkylrest bedeutet; und

R_1 , R_2 und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

14. Verbindungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass

R_3 eine Rest der Formel $*-CH_2-(CH_2)_m-CH_2-*$; $*-CH_2-$  $-CH_2-*$;



$r = 0$ oder 1; und

$q =$ eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten.

15. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn $n_1 = 3$;

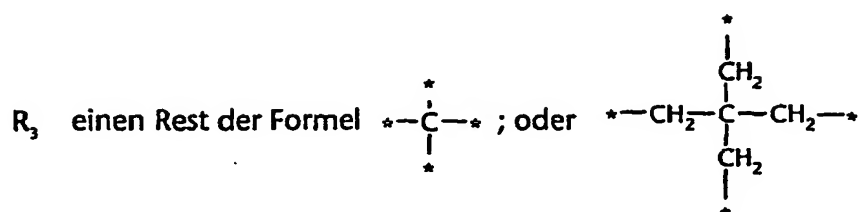
R_3 einen Rest der Formel (1a) $*-CH_2-\overset{*}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_p-CH_2-*$ oder (1b) $*-CH_2-\overset{*}{\underset{|}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-*$; und

$p = 0$ bis 3;

bedeuten; und

R_1 , R_2 und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

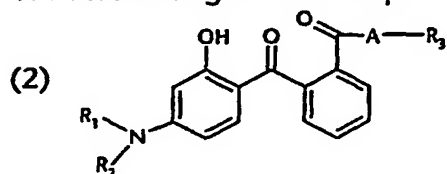
16. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn $n_1 = 4$ bedeutet,



bedeutet; und

R_1 , R_2 und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

17. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



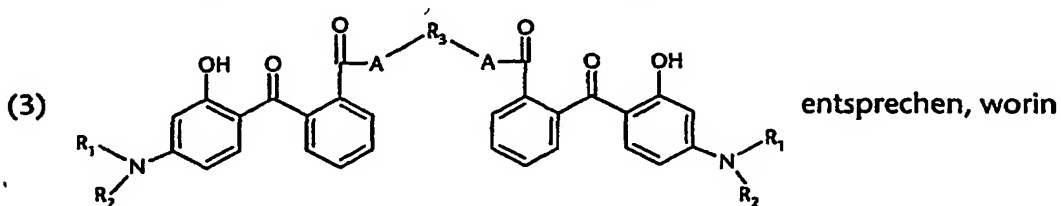
entsprechen, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl;

A -NH; oder -O-; und

R_3 einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest; bedeuten.

18. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



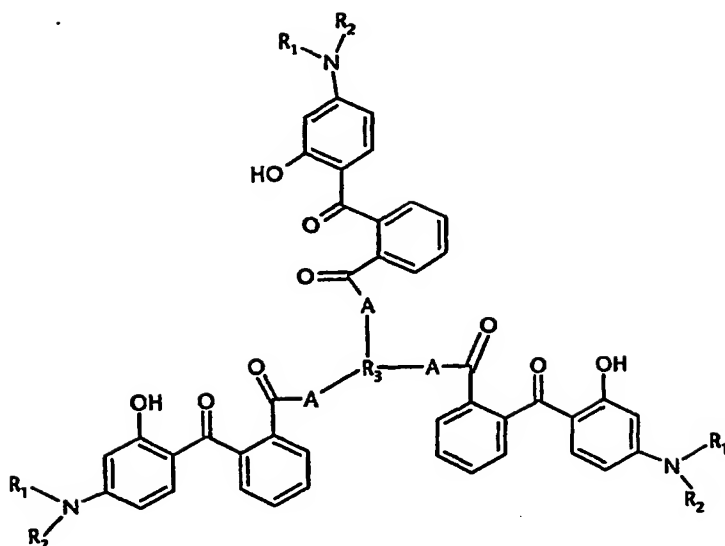
R_1 und R_2 unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl;

A -NH; oder -O-; und

R_3 einen C_1 - C_{12} -Alkylrest; bedeuten.

19. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

(4)



R_1 und R_2 unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl;

A -NH; oder -O-; und

R_3 einen $^*\text{--CH}_2\text{--}\overset{*}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{--}(\text{CH}_2)_p\text{--CH}_2\text{--}^*$ oder $^*\text{--CH}_2\text{--}\overset{*}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{--}^*$ -Rest; und

p 0 bis 3;

bedeuten.

20. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

R₃

R_1 , R_2 und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

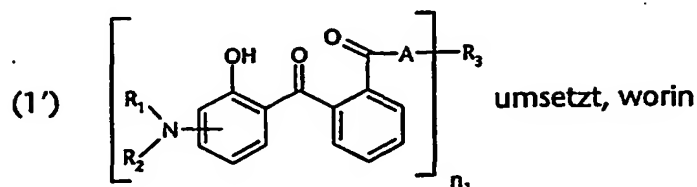
21. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man

(a



dehydratisiert und

(b) das Anhydrid mit der Verbindung (6c₁) H-N(R₂)-R₃ bzw. (6c₂) H-O-R₃ zur Verbindung der Formel



R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkenyl; C₃-C₁₀-Cycloalkyl; C₃-C₁₀-Cycloalkenyl; oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

n₁ 1 bis 4;

Wenn n₁ = 1 bedeutet,

R₃ Wasserstoff; C₁-C₂₀-Alkyl; Hydroxy-C₁-C₅-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder mit einem oder mehreren C₁-C₅-Alkyl substituiertes C₃-C₁₀-Cyclohexyl; (Y-O)_pZ; C₆-C₁₀-Aryl; oder ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest;

Y C₁-C₁₂-Alkylen;

Z C₁-C₅-Alkyl;

p 1 bis 20;

wenn n₁ = 2 bedeutet,

R₃ ein gegebenenfalls durch eine Carbonyl- oder Carboxygruppe unterbrochener Alkylen-, Cycloalkylen- oder Alkenylenrest;

wenn n₁ = 3 bedeutet,

R₃ einen Alkantriylrest;

wenn n₁ = 4 bedeutet,

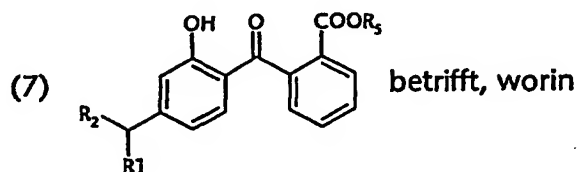
R₃ einen Rest Alkantetraylrest;

A -O-; oder -N(R₃)-;

R₃ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; oder Hydroxy-C₁-C₅-Alkyl; und

R₃ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; oder Hydroxy-C₁-C₅-Alkyl; bedeuten.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es die Herstellung der Verbindungen der Formel



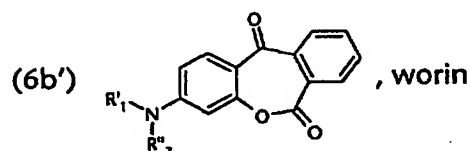
R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl; und
 R_5 Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl; oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl bedeuten.

23. Nichttherapeutische Verwendung der Verbindungen der Formel (1) zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung.

24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1) in mikronisierter Form vorliegen.

25. Kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1 mit kosmetisch verträglichen Träger- oder Hilfsstoffen.

26. Verbindungen der Formel

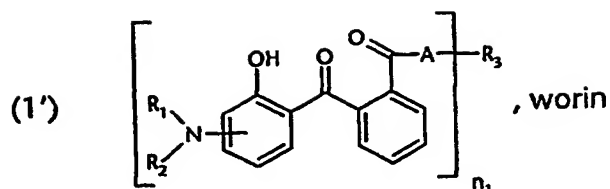


R_1' und R_2'' unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden.

27. Verwendung der Verbindungen der Formel (6b') zur Herstellung von organischen UV-Filtern.

28. UV-Absorber-Dispersionen, enthaltend

(a) einen mikronisierten UV-Absorber der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

Wenn $n_1 = 1$ bedeutet,

R_3 Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; nicht substituiertes oder mit einem oder mehreren C_1 - C_5 -Alkyl substituiertes C_3 - C_{10} -Cyclohexyl; $(Y-O)_pZ$; C_6 - C_{10} -Aryl; oder ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest;

Y C_1 - C_{12} -Alkylen;

Z C_1 - C_5 -Alkyl;

p 1 bis 20;

wenn $n_1 = 2$ bedeutet,

R_3 ein gegebenenfalls durch eine Carbonyl- oder Carboxygruppe unterbrochener Alkylen-, Cycloalkylen- oder Alkenylenrest;

wenn $n_1 = 3$ bedeutet,

R_3 einen Alkantriylrest;

wenn $n_1 = 4$ bedeutet,

R_3 einen Rest Alkantetraylrest;

A -O-; oder -N(R_3)-; und

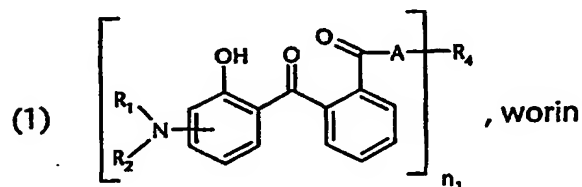
R_3 Wasserstoff; C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; bedeuten.

R_3 Wasserstoff; C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; und bedeuten, mit einer Partikelgrösse von 0,02 bis 2 μm , und

(b) ein geeignetes Dispergiermittel.

Zusammenfassung

Beschrieben werden AminosubstituierteHydroxyphenylbenzophenonderivate der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkenyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkyl; C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

n_1 1 oder 2;

wenn $n_1 = 1$ bedeutet, ist

R_3 ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest;

Wenn $n_1 = 2$ bedeutet, ist

R_3 ein Alkylrest;

A -O-; oder -N(R_3)-; und

R_3 Wasserstoff; C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl;

bedeuten.

Die Verbindungen eignen sich als UV-Filter für Sonnenschutzapplikationen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.